

Bidirektionale Chemische Kommunikation zwischen nanomechanischen Schaltern**

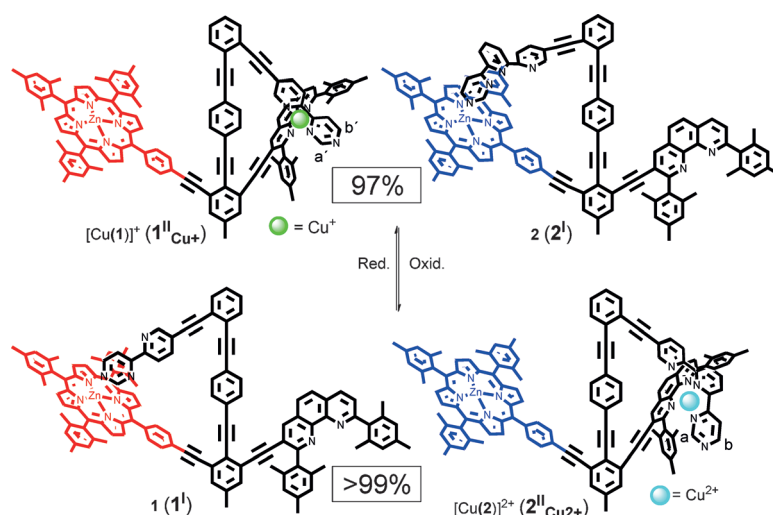
Susnata Pramanik, Soumen De und Michael Schmittel*

Abstract: Das Zusammenspiel zwischen biologischen Systemen hängt entscheidend von der Bidirektionalität des chemischen Informationsaustauschs ab. Die Implementierung eines derartigen Kommunikationsprotokolls für abiologische Systeme gelingt unter Nutzung von zwei Nanoschaltern, die beide unter Übertragung von Kupferionen in den Oxidationsstufen +I und +II jeweils als Empfänger und Sender eingesetzt werden können. Selbst bei mikromolaren Konzentrationen verläuft die Kommunikation in beide Richtungen mit $t_{1/2} = 2\text{--}3\text{ min}$ beachtlich schnell. Die Metallionenübertragung löst einen Schwenk des Dreharms um 20 Å an beiden Schaltern und damit beachtliche geometrische und elektronische Veränderungen aus.

Endogene und exogene Kommunikation ist unerlässlich für alle Lebensformen. Sowohl in Bakterien als auch in Tieren werden komplexe Prozesse^[1] wie Chemotaxis^[2] (Bewegung zum Futter hin) und Zellteilung^[3] durch chemische Signaltransduktion gelenkt, häufig sogar durch eng miteinander verflochtene Signalkaskaden. Biologische Signaltransduktion muss präzise und hochempfindlich sein. Daher ist es für das neue Feld der Systemchemie eine gewaltige Herausforderung, schnelle bidirektionale Kommunikation^[4] zwischen künstlichen molekularen Funktionseinheiten und Schaltern^[5–7] durch geeignete Triebkraft aufzubauen.^[4c,d] Ein elegantes Beispiel molekularer Kommunikation unter Beteiligung eines an biologische Protonenrelaisprozesse erinnernden Tandemschaltvorgangs wurde kürzlich von Aprahamian und Mitarbeitern vorgestellt.^[4d] In diesem speziellen Fall führte die Zugabe eines Zink(II)-Ions zu einer Änderung der Konfiguration und des Schaltzustandes eines Hydrazon-basierten Schalters, was zugleich das Umschalten eines zweiten Schalters durch Protonenübertragung auslöste. Um das System zurückzusetzen, musste

das Metallion mithilfe von Cyanid entfernt werden. Folglich wurde die reversible Kommunikation einseitig durch den Einsatz von chemischen Inputs an einem Schalter ausgelöst, während der zweite Schalter passiv und extern gesteuert reagierte.^[4c,d]

Hier präsentieren wir ein Protokoll zur reversiblen Kommunikation zwischen zwei Nanoschaltern **1** und **2**. Beide erfahren eine wesentliche nanomechanische Reorganisation sowohl am sendenden als auch am empfangenden Nanoschalter und beide sind in der Lage, als Transmitter im Schaltprozess zu fungieren. Die bidirektionale Kommunikation wird mithilfe der Übertragung von Kupferionen in zwei Redoxstufen durchgeführt und kann extern durch chemische oder elektrochemische Oxidation/Reduktion ausgelöst werden (Schema 1). Im Detail wandert nach Oxidation des Komplexes $[\text{Cu}(\text{I})]^+$ (Schaltzustand $1^{\text{II}}_{\text{Cu}^+}$) das daraus resul-



Schema 1. Reversible bidirektionale Kommunikation zwischen zwei Nanoschaltern (die Schaltzustände sind in Klammern angegeben).

tierende Kupfer(II)-Ion zum Nanoschalter **2**, wo es den Azaterpyridin-Dreharm von der Zinkporphyrin-Station ablöst, um den Komplex $[\text{Cu}(\text{II})]^{2+}$ (Schaltzustand $2^{\text{II}}_{\text{Cu}^{2+}}$) zu bilden. Gleichzeitig, d. h. nach Freisetzung des Cu^{2+} , bewegt sich der Azabipyridin-Dreharm von **1** zur Zinkporphyrin-Position und generiert so Schaltzustand 1^{I} . Demnach erfahren während des Kommunikationsprozesses beide Schalter eine ca. 20 Å umfassende nanomechanische Reorganisation ihrer Dreharme. Die Reduktion von Zustand $2^{\text{II}}_{\text{Cu}^{2+}}$ in Gegenwart von 1^{I} setzt das System durch Wiederherstellen des ursprünglichen Schaltzustands ($1^{\text{I}}_{\text{Cu}^+}$ und 2^{I}) zurück.

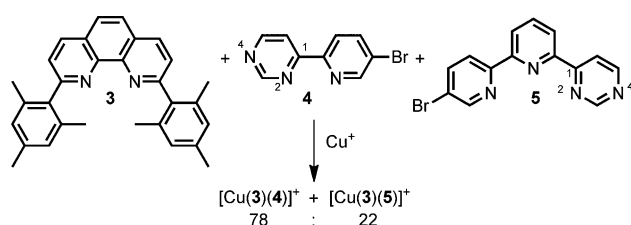
[*] S. Pramanik, S. De, Prof. Dr. M. Schmittel
Center of Micro and Nanochemistry and Engineering
Organische Chemie I, Universität Siegen
Adolf-Reichwein-Straße 2, 57068 Siegen (Deutschland)
E-Mail: schmittel@chemie.uni-siegen.de

[**] Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der Universität Siegen für finanzielle Unterstützung sowie Debabrata Samanta für die PM6-Rechnungen, Dr. T. Paululat für die NMR-Messungen und Kun Chen für das Biferrocenylenderivat.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201400804> zu finden.

Entwickelt wurde das reversible Schaltsystem auf der Basis von drei orthogonalen Koordinationsmotiven, die $[\text{Cu}(\text{phen}1)(\text{phen}2)]^+$ (= HETPHEN), $[\text{Cu}(\text{phen})(\text{terpy})]^+$ (= HETTAP) und Pyridin \rightarrow Zinkporphyrin-Interaktionen^[8] umfassen (phen = Phenanthrolin, terpy = Terpyridin). In Nanoschalter **1**,^[9] über den erst kürzlich berichtet wurde, sind HETPHEN und Pyridin \rightarrow Zinkporphyrin-Bindungsmotive miteinander kombiniert, während im neuen Nanoschalter **2** dem letztgenannten Motiv ein HETTAP-Komplexmotiv gegenübersteht. Wie bereits früher nachgewiesen, favorisiert Cu^+ die HETPHEN-Koordination, wohingegen Cu^{2+} die pentakoordinierte HETTAP-Situation präferieren sollte, analog zu den von Sauvage erarbeiteten Protokollen in redoxkontrollierten molekularen Funktionseinheiten.^[10]

Bevor die Synthese von **2** sinnvoll erschien, wollten wir zunächst die orthogonale Funktionsweise des vorgesehenen Azaterpyridin-Dreharms im Zusammenspiel mit der Azabipyridin-Einheit in **1** evaluieren. Folglich wurde in einer Modellstudie (Schema 2) eine 1:1:1-Mischung aus **3**, **4**, **5**^[11] und Cu^+ in $[\text{D}_2]$ Dichlormethan zur Reaktion gebracht, welche



Schema 2. Selektivität der Modell-Liganden gegenüber Cu^+ .

$[\text{Cu}(\mathbf{3})(\mathbf{4})]^+$ und $[\text{Cu}(\mathbf{3})(\mathbf{5})]^+$ im Verhältnis von 78:22 gemäß ^1H -NMR-Spektrum lieferte (Hintergrundinformationen, Abbildung S1). Folglich sollte sich aus einer 1:1:1-Mischung von Cu^+ , **1** und **2** vorzugsweise $[\text{Cu}(\mathbf{1})]^+$ (Schaltzustand $\mathbf{1}^{\text{II}}_{\text{Cu}^+}$) bilden. Das relative Verhältnis von $[\text{Cu}(\mathbf{1})]^+$ vs. $[\text{Cu}(\mathbf{2})]^+$ würde sich sogar vergrößern, falls die intramolekulare Bindung in **2** stärker als die in **1** wäre. Um die Aufteilung von Cu^+ auf beide Schalter vorauszusagen, haben wir Berechnungen mittels PM6 vorgenommen. Die minimierte Struktur von Schalter **1** zeigt, dass der terminale Azabipyridin- ^4N -Stickstoff signifikant von einer idealen axialen Koordination an das Zinkporphyrin abweicht, was eine gewisse sterische Spannung in diesem Molekül nahelegt (siehe Abschnitt „Computational Studies“ in den Hintergrundinformationen). Umgekehrt liegt in Schalter **2** weniger sterische Spannung vor,^[12] weil das Azaterpyridin- ^4N fast senkrecht (mit 87.4°) an das Zinkporphyrin koordiniert.

Über die Synthese und Charakterisierung von **1** und $[\text{Cu}(\mathbf{1})]^+$ wurde vor kurzem berichtet.^[9] Der Nanoschalter **2** wurde in 30 % Ausbeute durch Sonogashira-Kupplung aus seinen direkten Vorstufen (Schema S1) hergestellt und mit ^1H -NMR-, IR- und UV/Vis-Spektroskopie, ESI-MS und Elementaranalyse vollständig charakterisiert. Das ESI-Massenspektrum zeigt einen Moleküllonenpeak bei m/z 1813.7 wie für $[\mathbf{2}+\text{H}]^+$ zu erwarten, wobei die beobachtete Isotopenverteilung präzise mit der theoretischen übereinstimmt (Abbildung S3). Im ^1H -NMR-Spektrum zeigen sich die Pyri-

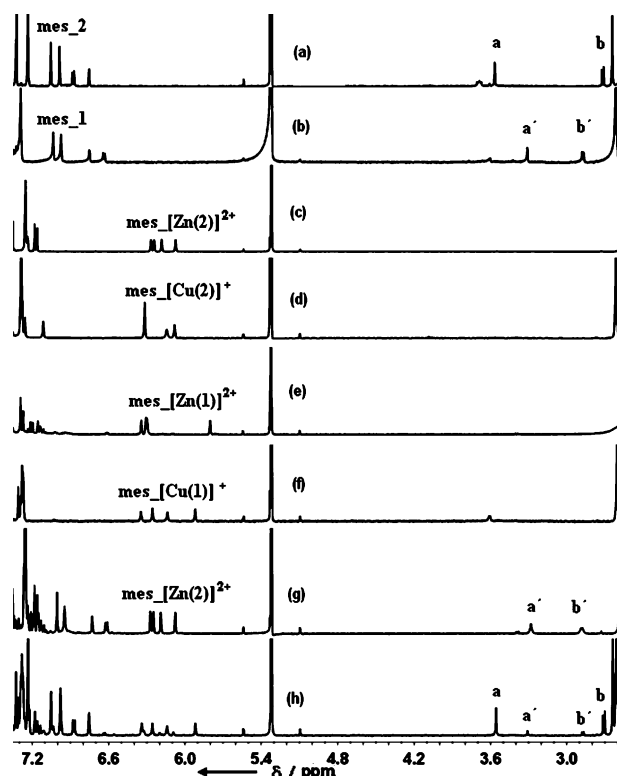
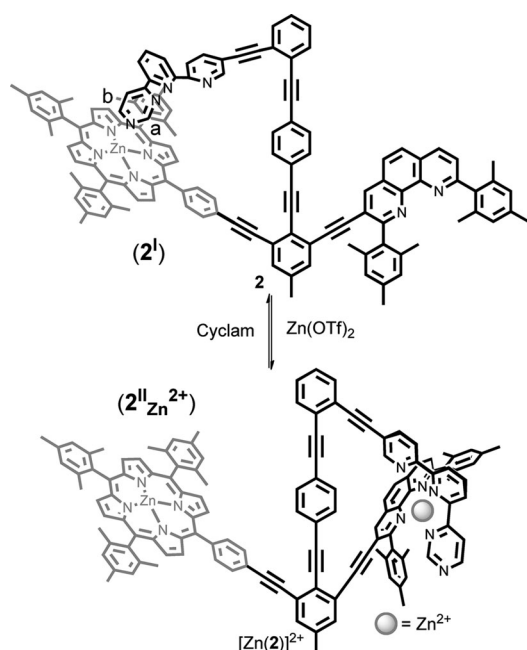


Abbildung 1. ^1H -NMR (400 MHz, 298 K, CD_2Cl_2) von a) Schalter **2**; b) Schalter **1**; c) $[\text{Zn}(\mathbf{2})]^{2+}$; d) $[\text{Cu}(\mathbf{2})]^+$; e) $[\text{Zn}(\mathbf{1})]^{2+}$; f) $[\text{Cu}(\mathbf{1})]^+$; g) Mischung von **1** und **2** in Gegenwart von Zn^{2+} ; h) Mischung von **1** und **2** in Gegenwart von Cu^+ .

midinprotonen a-H und b-H im aliphatischen Bereich bei 3.57 und 2.72 ppm (Abbildung 1 a und S2), was entsprechend eindeutig eine Koordination des ^4N -Stickstoffs am Zinkporphyrin und daher Schaltzustand **2**^I nahelegt (Schema 3). Zudem bestätigt die UV/Vis-Absorptionsbande bei 429 nm (Soret-Bande, $c_2 = 10^{-6}\text{ M}$) die Bindung der Pyrimidin-Einheit an das Zinkporphyrin. Die Konzentrationsunabhängigkeit der Wellenlänge und des Extinktionskoeffizienten belegen überzeugend die intramolekulare Koordination (Abbildung S4).

Zunächst überprüfen wir das Umschalten zwischen den beiden Schaltzuständen $\mathbf{2}^{\text{I}} \rightarrow \mathbf{2}^{\text{II}}_{\text{Zn}^{2+}}$ des neuen Nanoschalters unter Einsatz eines Äquivalents an Zn^{2+} als diamagnetischem Input. Das ^1H -NMR-Spektrum für $[\text{Zn}(\mathbf{2})]^{2+} = \mathbf{2}^{\text{II}}_{\text{Zn}^{2+}}$ (Abbildung 1 c und S5) weist eine Tieffeldverschiebung $\Delta\delta$ von 4.72 bzw. 5.88 ppm für die Pyrimidinprotonen a-H und b-H auf, was auf die Bildung eines Zink(II)-Phenanthroline-Terpyridin-Komplexes hinweist. Diese Zuordnung wird durch eine typische Hochfeldverschiebung der Mesitylprotonen von 6.98 und 7.05 nach 6.07, 6.18, 6.24 und 6.27 ppm untermauert, da die Protonen nun von der Azaterpyridin-Einheit abgeschirmt werden. Die Aufspaltung in vier Signale resultiert aus der konstitutionellen und geometrischen Asymmetrie des Komplexes. Ebenso unterstreicht die charakteristische Tieffeldverschiebung $\Delta\delta$ der Phenanthrolineprotonen 4-H und 7-H um 0.74 bzw. 0.70 ppm die Bildung von $\mathbf{2}^{\text{II}}_{\text{Zn}^{2+}}$. Eine Verschiebung der Q-Bande von 562 zu 550 nm in der UV/Vis-Titration von **2** (10^{-4} M) mit einem Äquivalent von Zn^{2+} ($2.5 \times$



Schema 3. Reversibles Schalten zwischen den zwei Stufen von Schalter 2. Wegen Löslichkeitsproblemen musste $\text{Zn}(\text{OTf})_2$ in CD_3CN zugegeben werden.

10^{-3}M) weist auf eine Ablösung des Azaterpyridin-Dreharms von der Zinkporphyrin-Station hin (Abbildung S13). Das ESI-Massenspektrum zeigt einen Molekülionen-Peak bei m/z 939.1, dessen experimentelle Isotopenverteilung präzise mit dem theoretischen Muster für $[\text{Zn}(\mathbf{2})]^{2+}$ übereinstimmt (Abbildung S7).

Durch Entfernen der Zink(II)-Ionen aus $\mathbf{2}^{\text{II}}_{\text{Zn}^{2+}}$ mittels Komplexierung mit einem Äquivalent Cyclam wurde der Schaltprozess vollständig zum Zustand $\mathbf{2}^{\text{I}}$ zurückgeführt. Daraufhin schwenkte der Azaterpyridin-Dreharm zur Zinkporphyrin-Station zurück, wie durch NMR- und UV/Vis-Spektroskopie und Vergleich mit dem Schaltzustand $\mathbf{2}^{\text{I}}$ belegt werden konnte. Im ^1H -NMR-Spektrum ($c = 0.55\text{ mM}$) erscheinen beispielsweise die Protonen a-H und b-H wieder an ihren ursprünglichen Positionen (3.57 und 2.72 ppm), wie auch die Mesitylprotonen bei 6.98 und 7.05 ppm, sobald 1 Äquivalent Cyclam zugegeben wurde. Die Umkehrbarkeit des Prozesses wurde über zweieinhalb Zyklen per ^1H -NMR-Spektroskopie nachgewiesen (Abbildung S12). Zur weiteren Bestätigung wurde eine UV/Vis-Titration von $[\text{Zn}(\mathbf{2})]^{2+} = \mathbf{2}^{\text{II}}_{\text{Zn}^{2+}}$ (10^{-4}M) mit Cyclam ($2.5 \times 10^{-3}\text{M}$) durchgeführt. Die Verschiebung der Q-Bande von 550 zu 562 nm weist auf die Bildung von $\mathbf{2}^{\text{I}}$ hin. Allerdings wurden durch die geringeren Konzentrationen in der UV/Vis-Titration 1.5 Äquivalent Cyclam benötigt (Abbildung S14).

Um die unidirektionale Kommunikation zu evaluieren, wurden die Nanoschalter $[\text{Zn}(\mathbf{1})]^{2+}$ (Abbildung 1e) und $[\text{Cu}(\mathbf{2})]^{2+}$ (Abbildung 1d) separat hergestellt.^[13] Nach Vermischung von $[\text{Zn}(\mathbf{1})]^{2+}$ und $\mathbf{2}$ in $[\text{D}_2]$ Dichlormethan führte die Übertragung des Zinkions von $\mathbf{1}^{\text{II}}_{\text{Zn}^{2+}}$ auf $\mathbf{2}^{\text{I}}$ zu den Schaltzuständen $\mathbf{1}^{\text{I}}$ und $\mathbf{2}^{\text{II}}_{\text{Zn}^{2+}}$, wie durch ^1H -NMR-Spektroskopie und ESI-MS belegt wurde. Aus Löslichkeitsgründen musste die Mischung zunächst für einige Sekunden auf 40°C erwärmt

werden, um Verbindung $\mathbf{2}$ aufzulösen. Ein danach aufgenommenes ^1H -NMR-Spektrum der Reaktionsmischung (Abbildung 1g) wies die drei für $[\text{Zn}(\mathbf{1})]^{2+}$ charakteristischen Mesitylprotonensätze nicht mehr auf, stattdessen jedoch die für $\mathbf{1}$ typischen Signale, beispielsweise die beiden Singulets bei 6.97 und 7.03 ppm. Kennzeichnend für $\mathbf{1}$ treten die Pyrimidinprotonen a'-H und b'-H jetzt bei 3.31 bzw. 2.88 ppm auf. Die Mesitylprotonen von $[\text{Zn}(\mathbf{2})]^{2+} = \mathbf{2}^{\text{II}}_{\text{Zn}^{2+}}$ erscheinen als vier Peaks hochfeldverschoben bei 6.07, 6.18, 6.24 und 6.27 ppm. Die Protonen a-H und b-H zeigen sich bei 8.29 bzw. 8.60 ppm (Abbildung S15). ESI-MS-Daten bestätigen den vollständigen Metallionen-Austausch, da ausschließlich $[\text{Zn}(\mathbf{2})]^{2+}$ bei m/z 939.1 erkennbar ist (Abbildung 2, unten). Demzufolge ergibt sich eine Datenlage, die eindeutig die

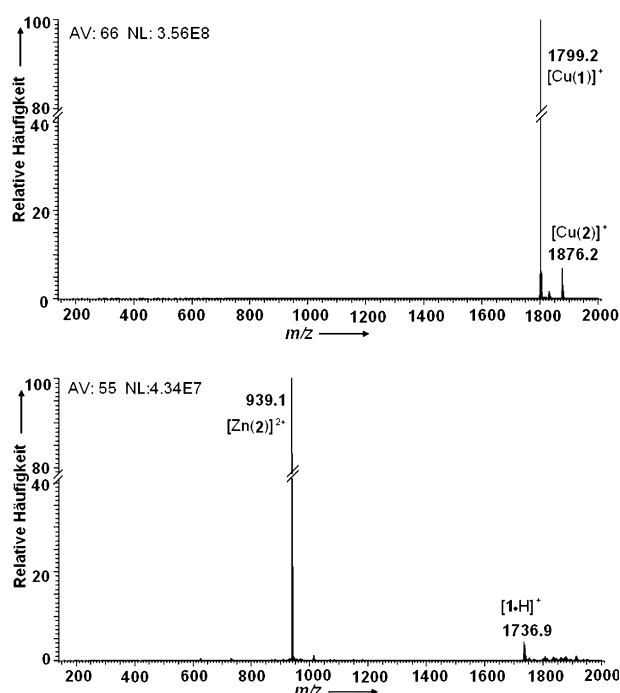


Abbildung 2. Oben: ESI-Massenspektrum einer Mischung von $\mathbf{1}$, $\mathbf{2}$ und Cu^+ (1:1:1), das ein Verhältnis der Komplexe $[\text{Cu}(\mathbf{1})]^+ : [\text{Cu}(\mathbf{2})]^+ \approx 90:10$ nahelegt, bestätigt durch NMR-Integration. Unten: ESI-Massenspektrum einer Mischung von $\mathbf{1}$, $\mathbf{2}$ und Zn^{2+} (1:1:1), das die ausschließliche Bildung von $[\text{Zn}(\mathbf{2})]^{2+}$ verdeutlicht, wie durch NMR-Daten untermauert (Abbildung 1g).

quantitative Zn^{2+} -Übertragung zwischen $[\text{Zn}(\mathbf{1})]^{2+}$ und $\mathbf{2}$ zu $[\text{Zn}(\mathbf{2})]^{2+}$ und $\mathbf{1}$ aufzeigt und damit eine directionale Kommunikation zwischen den Nanoschaltern in den Schaltzuständen ($\mathbf{1}^{\text{II}}_{\text{Zn}^{2+}}$ und $\mathbf{2}^{\text{I}}$) unter Bildung der Endzustände ($\mathbf{1}^{\text{I}}$ und $\mathbf{2}^{\text{II}}_{\text{Zn}^{2+}}$) belegt.

Eine Umkehrung der Metallionen-Translokation wurde mittels eines ähnlichen Verfahrens durchgeführt, allerdings jetzt unter Verwendung von Kupfer(I)-Ionen. Der $[\text{Cu}(\mathbf{2})]^{2+}$ -Komplex wurde separat in $[\text{D}_2]$ Dichlormethan hergestellt, dann wurde $\mathbf{1}$ zugefügt. Die Kommunikation der Nanoschalter $\mathbf{1}^{\text{I}}$ und $\mathbf{2}^{\text{II}}_{\text{Cu}^+}$ durch Kupfer(I)-Ionen-Translokation führte zu den Nanoschaltern in den Schaltzuständen $\mathbf{1}^{\text{II}}_{\text{Cu}^+}$ und $\mathbf{2}^{\text{I}}$. Während in CD_2Cl_2 die Translokation bei 90%

Umsatz beendet war, d.h., die Mischung enthielt 90 % $[\text{Cu}(\mathbf{1})]^+ = \mathbf{1}^{\text{II}}_{\text{Cu}}^+$ und 10 % $[\text{Cu}(\mathbf{2})]^+ = \mathbf{2}^{\text{II}}_{\text{Cu}}^+$ (siehe ^1H -NMR-Spektrum in Abbildung 1h und S18), erhöhte sich die Selektivität durch Zugabe von 2 % (v/v) CD_3CN als einem schwach koordinierenden Lösungsmittel (Abbildung S20) auf 97:3 ($[\text{Cu}(\mathbf{1})]^+ : [\text{Cu}(\mathbf{2})]^+$).^[12] Im Translokationsprozess nehmen die drei Mesitylprotonenpeaks von $[\text{Cu}(\mathbf{2})]^+$ bei 6.08, 6.14 und 6.32 ppm ab, und ein neuer Satz mit vier Mesitylprotonen von $[\text{Cu}(\mathbf{1})]^+$ bei 5.92, 6.14, 6.26 und 6.34 ppm entsteht. Zusätzlich erscheint ein neuer Satz von Peaks bei 3.55 und 2.71 ppm, der für einen unbelegten Schalter **2** mit seinen Azaterpyridinprotonen a-H und b-H, die sich in der abgeschirmten Region des Zinkporphyrin-Rings befinden, charakteristisch ist. Die Translokation von Cu^+ war gleichermaßen in den ESI-Massenspektren erkennbar. Bei Wechsel von Dichlormethan (Abbildung 2, oben) zu Dichlormethan/2 % Acetonitril (Abbildung S22) ist der Peak für Komplex $[\text{Cu}(\mathbf{1})]^+$ bei m/z 1799.2 zudem verstärkt.

Orientierende kinetische Messungen zur Metallionen-Übertragung wurden bei 25 °C ausgeführt. Zuerst wurde die Kinetik der Zn^{2+} -Übertragung von $[\text{Zn}(\mathbf{1})]^{2+}$ auf **2** (beide $c = 2.56 \text{ mM}$) in CDCl_3 bestimmt. Das 6 min nach Mischen aufgenommene NMR-Spektrum zeigte, dass bereits 90 % der Translokation stattgefunden hatte. 16 min nach Mischen, war die Übertragung erkennbar beendet (Abbildung S16). Eine kinetische Analyse bei $c = 2.5 \times 10^{-6} \text{ M}$ zeigte sowohl für $[\text{Zn}(\mathbf{1})]^{2+}$ als auch **2** einen Verlauf pseudo-erster Ordnung mit $t_{1/2} = 161 \text{ s}$ (25 °C) (siehe Abschnitt „Translocation of metal ions“ in den Hintergrundinformationen). Analog wurde die Cu^+ -Übertragung im ^1H -NMR-Spektrum nach Zugabe eines Äquivalents des Nanoschalters **1** zu $[\text{Cu}(\mathbf{2})]^+$ (jeweils $c = 2.78 \text{ mM}$) verfolgt. Bereits 6 min nach dem Mischen hatte das System das finale Gleichgewicht erreicht (Abbildung S19). Eine genauere Analyse per UV/Vis-Spektroskopie ergab $t_{1/2} = 102 \text{ s}$ (25 °C) und ein Reaktionsverhalten pseudo-erster Ordnung (beide Reaktanten $c = 5 \times 10^{-6} \text{ M}$). Die beiden Metallionenübertragungen sind folglich kinetisch von der Konzentration der metallfreien Schalter unabhängig, was für den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt eine intramolekulare Dissoziation des Metallkomplexes = Schaltzustand **II** impliziert. Da zudem die Translokation sowohl von Cu^+ - als auch Zn^{2+} -Ionen innerhalb von wenigen Minuten abläuft, weist die Kommunikation eine ähnliche Geschwindigkeit in beide Richtungen auf.

Nach diesen vielversprechenden Resultaten testeten wir die bidirektionale reversible redoxkontrollierte Kupferionen-Übertragung. Eine 1:1:1-Lösung von **1**, **2** und $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ in Dichlormethan ($c = 0.80 \text{ mM}$), folglich von $[\text{Cu}(\mathbf{1})]^+$ und **2**, diente als Startpunkt.^[15] Ein Scan zu anodischem Potential in einem Cyclovoltammetrie(CV)-Experiment wies eine kleine Oxidationswelle bei 0.25 V_{SCE} für $[\text{Cu}(\mathbf{2})]^{+/2+}$ (10 %) und einen großen Oxidationsstrom bei ca. 0.75 V_{SCE} für $[\text{Cu}(\mathbf{1})]^{+/2+}$ auf (Abbildung S33). Leider konnte auf der CV-Zeitskala keine Cu^{2+} -Translokation von $[\text{Cu}(\mathbf{1})]^{2+}$ zu **2** unter Bildung von $[\text{Cu}(\mathbf{2})]^{2+}$ im Umkehrscan nachgewiesen werden, selbst bei niedrigen Vorschubgeschwindigkeiten von 50 mVs^{-1} . Ebenfalls zeigte sich keine Translokation, wenn man die CV-Aufnahme am anodischen Umschaltpotential für 60 s anhält, bevor der reduktive Scan ge-

startet wurde. Derartige Befunde sind in Übereinstimmung mit der langsamen Geschwindigkeit der Zn^{2+} -Übertragung, die mehrere Minuten benötigt (siehe oben), da sich Cu^{2+} höchstwahrscheinlich wegen analoger Koordinationspräferenzen ähnlich verhalten sollte. Demgegenüber wurde vollständige Bildung von $[\text{Cu}(\mathbf{2})]^{2+}$ im ESI-Massenspektrum 10 min nach Zugabe des Schalters **2** zu $[\text{Cu}(\mathbf{1})]^{2+}$ nachgewiesen (Abbildung S27). Aufgrund der niedrigen Konzentrationen (0.80 mM) und inadäquaten Zeitskala des CV-Experiments, ist Metallionenübertragung folglich nicht nach Oxidation in einem einzelnen CV-Scan zu detektieren.

Um den redoxinitiierten Schaltvorgang auf einer langsameren Zeitskala auszuloten, beschlossen wir, chemische Redoxreagentien einzusetzen. Zu Oxidationszwecken wählten wir Tris(4-bromphenyl)aminiumhexachloroantimonat ($\text{TBPA}^+\text{SbCl}_6^-$)^[16] und zu Reduktionszwecken Decamethylferrocen (dmfc)^[17] bzw. ein 3-Alkyl-1,1'-biferrocenyl (BFD).^[18,19] Zu einer Mischung von $[\text{Cu}(\mathbf{1})]^+$ und **2** in Dichlormethan (hergestellt wie oben) wurde ein Äquivalent an TBPA^+ gegeben. Ein 3 min später bei +1.0 V_{SCE} (Abbildung S34) gestarteter reduktiver CV-Scan wies einen scharfen Stromanstieg bei 0.25 V_{SCE} auf, der auf eine erhöhte Bildung von $[\text{Cu}(\mathbf{2})]^{2+}$ schließen ließ. Im ESI-MS zeigt sich fast ausschließlich ein Molekülionensignal bei m/z 939.1, welches dem zweifach geladenen $[\text{Cu}(\mathbf{2})]^{2+}$ entspricht (Abbildung 3 a). Die vorliegende $[\text{Cu}(\mathbf{2})]^{2+}$ -Lösung wurde nun durch Zugabe

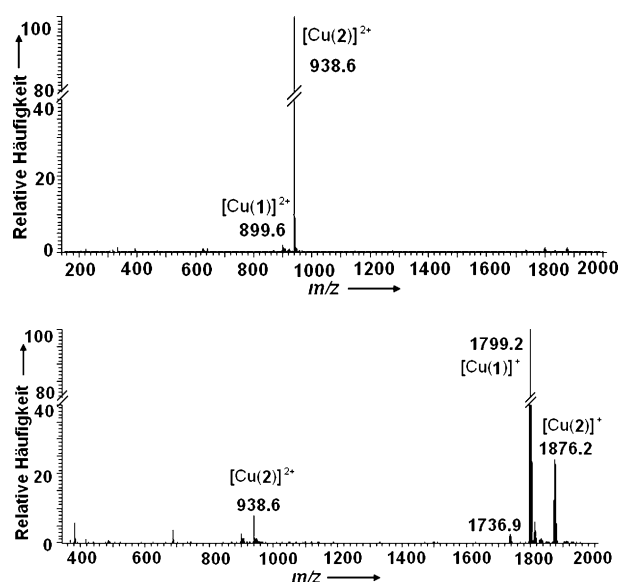


Abbildung 3. Oben: ESI-Massenspektrum einer Lösung von **1**, **2** und Cu^+ (1:1:1) in DCM nach Oxidation mit 1 Äquiv. TBPA^+ . Unten: ESI-Massenspektrum der gleichen Lösung wie oben nach Reduktion mit 1 Äquiv. dmfc .^[14]

von 1 Äquivalent dmfc (Abbildung S35) reduziert. Der 2 min nach Vermischung bei $-0.9 V_{\text{SCE}}$ gestartete oxidative Scan zeigte ein geringeres Stromsignal für $[\text{Cu}(\mathbf{2})]^+$ und ein erhöhtes für $[\text{Cu}(\mathbf{1})]^+$ (umfasst $\text{Cu}^{+/2+}$ - und $\text{por}^{0/+}$ -Redoxübergänge) als im initialen Schaltzustand. Folglich führte die Reduktion von $[\text{Cu}(\mathbf{2})]^{2+}$ mittels dmfc zur Übertragung von Cu^+ -Ionen auf **1**. Ein 10 min nach Vermischung aufgezeich-

netes ESI-MS zeigte Peaks bei m/z 1799.2 (groß) und 1876.2 (klein) (Abbildung 3b), die $[\text{Cu}(\mathbf{1})]^+$ bzw. $[\text{Cu}(\mathbf{2})]^+$ repräsentieren und somit die Rückkehr in den Ausgangszustand bestätigen. Zur Quantifizierung wurde die Rückübertragung mittels ^1H -NMR-Spektroskopie unter Verwendung von BDF als Reduktionsmittel verfolgt, da seine Zweielektronenoxidation eine diamagnetische Spezies produziert. In CD_2Cl_2 wurde ein $[\text{Cu}(\mathbf{1})]^{+}/[\text{Cu}(\mathbf{2})]^{+}$ -Verhältnis von 88:12 beobachtet, wohingegen in Gegenwart von 2 % CD_3CN die Relation zu 95:5 verbessert wurde (Abbildung S30).^[20]

Unglücklicherweise scheiterten alle Versuche, die Kinetik der Cu^{2+} -Übertragung durch UV/Vis-Spektroskopie zu bestimmen daran, dass die Absorptionsänderungen zu gering ausfielen, aber die Geschwindigkeit des Prozesses dürfte derjenigen der Zn^{2+} -Translokation ähneln (siehe oben).

Zusammenfassend berichten wir hier über mehrere Beispiele hochselektiver Kommunikation zwischen zwei nanomechanischen Schaltern und ihrer Kinetik, welche durch intermolekulare Metallionenübertragung herbeigeführt wird. Selbst bei mikromolaren Konzentrationen verläuft die Kommunikation mit $t_{1/2} = 2\text{--}3$ min in beide Richtungen schnell, wobei die monomolekulare Metallionen-Ligand-Dissoziation den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt darstellt. Die Metallionenübertragung resultiert in einer Verlagerung des Schaltarms an beiden Nanoschaltern um ca. 20 Å und damit in großen geometrischen und elektronischen Veränderungen, vergleichbar denen in biologischen Systemen, wodurch man die Kommunikation mit dem AN/AUS-Schalten einer (Organo-)Katalyse verknüpfen könnte.^[21]

Eine reversible bidirektionale Kommunikation wird durch Nutzung von chemischer und elektrochemischer Oxidation/Reduktion möglich. So führt Oxidation von $[\text{Cu}(\mathbf{1})]^+$ und $\mathbf{2}$ mit TBPA^{+} zur Cu^{2+} -Übertragung unter Bildung von $\mathbf{1}$ und $[\text{Cu}(\mathbf{2})]^{2+}$, während Reduktion mit dmfc oder BFD die Translokation von Cu^{+} unter Erzeugung des Startzustandes = $[\text{Cu}(\mathbf{1})]^+$ und $\mathbf{2}$ bewirkt.

Unsere Arbeit eröffnet neue Perspektiven für die Systemchemie, z. B. wie man molekulare Computer und Speichereinheiten bzw. artifizielle Synapsen über chemische Austauschprozesse miteinander vernetzen könnte. Derartige intermolekulare Schaltprozesse erinnern entfernt an neuronale Netzwerke und deren Steuerung mittels elektrochemischer Signale zwischen Regionen des Gehirns und des Rückenmarks. Zudem könnte man die Kommunikation zwischen Nanoschaltern direkt mit chemischen Folgeprozessen verknüpfen.

Eingegangen am 24. Januar 2014

Online veröffentlicht am 25. März 2014

Stichwörter: Chemische Kommunikation · Nanoschalter · Orthogonale Koordination · Redoxreaktionen · Reversibles Schalten

[1] D. L. Nelson, M. M. Cox, *Lehninger Principles of Biochemistry*, 4. Aufl., Freeman, New York, 2004.

[2] a) R. M. Macnab, D. E. Koshland, Jr., *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1972**, 69, 2509; b) D. E. Koshland, Jr., *Science* **1977**, 196, 1055.

[3] J. A. Knoblich, *Nat. Rev. Mol. Cell Biol.* **2001**, 2, 11.

[4] a) F. M. Raymo, S. Giordani, *Org. Lett.* **2001**, 3, 3475; b) S. Silvi, A. Arduini, A. Pochini, A. Secchi, M. Tomasulo, F. M. Raymo, M. Baroncini, A. Credi, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 13378; c) S. C. Burdette, *Nat. Chem.* **2012**, 4, 695; d) D. Ray, J. T. Foy, R. P. Hughes, I. Aprahamian, *Nat. Chem.* **2012**, 4, 757.

[5] Einige Übersichtsartikel: a) V. Balzani, A. Credi, S. Silvi, M. Venturi, *Chem. Soc. Rev.* **2006**, 35, 1135; b) E. R. Kay, D. A. Leigh, F. Zerbetto, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 72; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 72; c) S. Saha, J. F. Stoddart, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, 36, 77; d) B. Champin, P. Mobian, J.-P. Sauvage, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, 36, 358; e) V. Balzani, A. Credi, M. Venturi, *Chem.-PhysChem* **2008**, 9, 202; f) K. Kinbara, T. Muraoka, T. Aida, *Org. Biomol. Chem.* **2008**, 6, 1871; g) V. Balzani, A. Credi, M. Venturi, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, 38, 1542; h) P. Ceroni, A. Credi, M. Venturi, V. Balzani, *Photochem. Photobiol. Sci.* **2010**, 9, 1561; i) S. Silvi, M. Venturi, A. Credi, *Chem. Commun.* **2011**, 47, 2483; j) M. von Delius, D. A. Leigh, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, 40, 3656; k) J. E. Beves, B. A. Blight, C. J. Campbell, D. A. Leigh, R. T. McBurney, *Angew. Chem.* **2011**, 123, 9428; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 9260; l) A. Coskun, M. Banaszak, R. D. Astumian, J. F. Stoddart, B. A. Grzybowski, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, 41, 19.

[6] Einige neue Publikationen: a) N. Ruangsupapichat, M. M. Pollard, S. R. Harutyunyan, B. L. Feringa, *Nat. Chem.* **2011**, 3, 53; b) T. Kudernac, N. Ruangsupapichat, M. Parschau, B. Maciá, N. Katsonis, S. R. Harutyunyan, K.-H. Ernst, B. L. Feringa, *Nature* **2011**, 479, 208; c) M. J. Barrell, A. G. Campaña, M. von Delius, E. M. Geertsema, D. A. Leigh, *Angew. Chem.* **2011**, 123, 299; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 285; d) P. Lussis, T. Svaldo-Lanero, A. Bertocco, C.-A. Fustin, D. A. Leigh, A.-S. Duwez, *Nat. Nanotechnol.* **2011**, 6, 553; e) G. T. Carroll, G. London, T. F. Landaluce, P. Rudolf, B. L. Feringa, *ACS Nano* **2011**, 5, 622; f) G. Haberhauer, *Angew. Chem.* **2011**, 123, 6539; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 6415; g) H. Li, A. C. Fahrenbach, A. Coskun, Z. Zhu, G. Barin, Y.-L. Zhao, Y. Y. Botros, J.-P. Sauvage, J. F. Stoddart, *Angew. Chem.* **2011**, 123, 6914; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 6782; h) A. S. Lubbe, N. Ruangsupapichat, G. Caroli, B. L. Feringa, *J. Org. Chem.* **2011**, 76, 8599.

[7] a) J. Ma, Y. Li, T. White, A. Urbas, Q. Li, *Chem. Commun.* **2010**, 46, 3463; b) X. Su, T. F. Robbins, I. Aprahamian, *Angew. Chem.* **2011**, 123, 1881; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 1841; c) Y. S. Chong, B. E. Dial, W. G. Burns, K. D. Shimizu, *Chem. Commun.* **2012**, 48, 1296; d) J. V. Gavette, N. S. Mills, L. N. Zakharov, C. A. Johnson II, D. W. Johnson, M. M. Haley, *Angew. Chem.* **2013**, 125, 10460; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 10270.

[8] a) M. Schmittel, K. Mahata, *Inorg. Chem.* **2009**, 48, 822; b) K. Mahata, M. Schmittel, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 16544; c) K. Mahata, M. L. Saha, M. Schmittel, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 15933; d) M. L. Saha, S. De, S. Pramanik, M. Schmittel, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, 42, 6860.

[9] M. Schmittel, S. Pramanik, S. De, *Chem. Commun.* **2012**, 48, 11730.

[10] a) J.-P. Sauvage, *Acc. Chem. Res.* **1998**, 31, 611; b) J.-P. Collin, C. Dietrich-Buchecker, P. Gaviña, M. C. Jimenez-Molero, J.-P. Sauvage, *Acc. Chem. Res.* **2001**, 34, 477.

[11] S. De, S. Pramanik, M. Schmittel, *Dalton Trans.* **2013**, 42, 15391.

[12] Die größere intramolekulare sterische Spannung in Schalter **1** kann leicht verifiziert werden. In Gegenwart von CD_3CN als einem schwach koordinierendem Solvens sollte sich der Schaltarm umso mehr von der Porphyrinstation ablösen, je gespannter das System ist. Entsprechend ist das Verhältnis von $[\text{Cu}(\mathbf{1})]^{+}/[\text{Cu}(\mathbf{2})]^{+}$ von 90:10 auf 97:3 in Gegenwart von 2 % CD_3CN (v/v) vergrößert (siehe Abbildung S20).

[13] Für detaillierte Zuordnungen siehe Abbildungen S8–S11.

[14] Nur Massen oberhalb von m/z 350 sind dargestellt, um den intensiven Peak von dmfc⁺ im Massenspektrum auszuklammern.

- [15] CV-Spektren der Verbindungen $[\text{Cu}(\mathbf{1})]^+$ und $[\text{Cu}(\mathbf{2})]^+$ befinden sich in den Hintergrundinformationen (Abbildung S31 bzw. S32).
- [16] F. A. Bell, A. Ledwith, D. C. Sherrington, *J. Chem. Soc. C* **1969**, 2719.
- [17] N. G. Connelly, W. E. Geiger, *Chem. Rev.* **1996**, 96, 877.
- [18] a) R. Breuer, M. Schmittel, *Organometallics* **2012**, 31, 6642;
b) R. Breuer, M. Schmittel, *Organometallics* **2013**, 32, 5980.
- [19] Oxidationspotentiale: $E_{1/2}(\text{dmfc})^{[17]} = -0.160 \text{ V}_{\text{SCE}}$; $E_{1/2}(\text{BFD}) = 0.09 \text{ V}_{\text{SCE}}$ und $E_{1/2}(\text{BFD}^{+\bullet})^{[18]} = 0.76 \text{ V}_{\text{SCE}}$; Reduktionspotential: $E_{1/2}(\text{TBPA}^{+\bullet}) = 1.06 \text{ V}_{\text{SCE}}$ (W. Schmidt, E. Steckhan, *Chem. Ber.* **1980**, 113, 577).
- [20] Um die Rückübertragung des Metallions mittels NMR-Spektroskopie zu verfolgen, wurde von einer Lösung aus $[\text{Cu}(\mathbf{2})]^{2+}$ und $\mathbf{1}$ (jeweils 1 Äquiv.) ausgegangen und 3-(11-Bromundecyl)-1,1'-biferrocenyl als Reduktionsmittel zugefügt (Abbildung S30).
- [21] M. Schmittel, S. De, S. Pramanik, *Angew. Chem.* **2012**, 124, 3898; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 3832.